

明細書

偏光板用粘着剤及び光学部材

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

本発明は、偏光板の貼り付けに使用されるアクリル系の粘着剤であって、長期保存性に優れた偏光板用粘着剤、及びそれを用いた光学部材に関する。

Description of the Prior Art

液晶表示装置（LCD）は、液晶セルに、偏光板、楕円偏光板、光学補償フィルム付き偏光板、反射／半透過層付き偏光板、輝度向上フィルム付き偏光板などを粘着剤を介して積層したものが一般的である。このようなLCDの製造には、品質のパラツキ防止やLCD組立の効率化などを目的として、粘着剤を予め偏光板に塗布した状態で、液晶セルに貼り合わせる方法が採られている。その際、粘着剤としては、光学的透明性に優れ、適度な濡れ性と凝集性などの粘着特性を示し、耐候性や耐熱性などに優れるアクリル系粘着剤が広く使用されている。なお、アクリル系粘着剤は、アクリル系ポリマーをベースポリマーとする粘着剤であるが、通常、アクリル系ポリマーの重合時に過酸化物が使用されるため、過酸化物又はそれに由来する成分が残存している。

しかしながら、偏光板にアクリル系粘着剤が塗布されてから、偏光板が貼り付けられるまでに、長期間経つと、粘着剤の物性が変化して、接着力が小さくなったり、液晶表示装置に貼り付け後に、耐久性試験をすると剥がれが生じたりすることが知られている。このような粘着剤の物性変化の原因は、これまで明確にされておらず、長期保存性を改善するための指標として、有効なものは存在しなかった。

そこで、本発明の目的は、長期保存性に優れた偏光板用粘着剤、及びそれを用いた光学部材を提供することにある。

SUMMARY OF THE INVENTION

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究したところ、アクリル系粘着剤に残存する過酸化物成分によって、架橋反応が進行して粘着剤の長期保存後の物

性が変化することを見出すと共に、当該架橋反応の進行し易さを加熱前後のゲル分率の変化によつて的確に把握できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の偏光板用粘着剤は、偏光板の貼り付けに使用されるアクリル系の粘着剤であつて、その粘着剤を塗工後1ヶ月室温で放置した後と、更に80℃で500時間加熱後における粘着剤のゲル分率の差が5%以内であることを特徴とする。ここで、ゲル分率とは、粘着剤の溶解成分を良溶媒を用いて抽出した後、不溶分のみを取り出して溶媒を乾燥除去した後の不溶分重量の百分率（対初期重量）を指し、具体的には実施例に記載の方法にて測定できる。

上記において、粘着剤中に過氧化物成分を含まないことが好ましい。

一方、本発明の光学部材は、上記の偏光板用粘着剤からなる粘着剤層を、偏光板又は偏光板を含む積層体の少なくとも1層に有するものである。

その際、前記偏光板又は偏光板を含む積層体が、偏光板、反射型偏光板、半透過層型偏光板、偏光分離偏光板、又はそれらと位相差板を積層してなる積層体であることが好ましい。

【作用効果】

本発明の偏光板用粘着剤によると、粘着剤を塗工後1ヶ月室温で放置した後と、更に80℃で500時間加熱後における粘着剤のゲル分率の差が5%以内であるため、実施例の結果が示すように、長期保存性に優れた偏光板用粘着剤となる。ゲル分率の差が5%を超えると、架橋反応の進行が大きくなり、粘着剤の長期保存後の物性が劣るものとなる。なお、塗工後1ヶ月室温で放置するのは、ゲル分率を予め安定化させるためである。

粘着剤中に過氧化物成分を含まない場合、アクリル系粘着剤に残存する過氧化物成分による架橋反応の進行を抑制でき、上記のゲル分率の差を5%以内にしてより確実に長期保存性に優れた偏光板用粘着剤を得ることができる。

一方、本発明の光学部材によると、上記の如き作用効果を奏する偏光板用粘着剤からなる粘着剤層を有するため、長期保存性に優れた光学部材となる。

前記偏光板又は偏光板を含む積層体が、偏光板、反射型偏光板、半透過層型偏光板、偏光分離偏光板、又はそれらと位相差板を積層してなる積層体である場合

、これらは何れも液晶セル等に粘着剤層を介して貼着され、前述のような長期保存の問題が生じ得るため、上記の如き作用効果を奏する本発明が、特に有用なものとなる。

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

図1は本発明の光学部材の一例を示す断面図、

図2は本発明の光学部材の他の例を示す断面図、である。

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

本発明の偏光板用粘着剤は、塗工後1ヶ月室温で放置した後と、更に80℃で500時間加熱後における粘着剤のゲル分率の差が5%以内であることを特徴とし、好ましくはゲル分率の差が4%以内である。本発明には、光学的透明性に優れ、適度な濡れ性と凝集性などの粘着特性を示し、耐候性や耐熱性などに優れるアクリル系粘着剤が使用される。

アクリル系粘着剤としては、アルキル基の炭素数が1～9のアクリル酸アルキルエステルを70～99重量%含有するモノマーから得られるアクリル系共重合体を用いたものが好ましい。特に、アルキル基の炭素数が1～9のアクリル酸アルキルエステルの含有量が70～99重量%で、カルボキシル基又は／及びヒドロキシル基を有する官能性モノマーの含有量が1～30重量%であり、重量平均分子量が30万～240万のアクリル系共重合体が好ましい。このようなアクリル系共重合体は、架橋剤で架橋させることによって、好ましい物性を有するアクリル系粘着剤となる。

前記のアクリル系共重合体は、1種又は2種以上のアルキル基の炭素数が1～9のアクリル酸アルキルエステルを70～99重量%、1種又は2種以上のカルボキシル基又は／及びヒドロキシル基を有する官能性モノマーを1～30重量%の割合で用いて、溶液重合方式、乳化重合方式、懸濁重合方式等の適宜な方式で調製することができる。

その際、重合開始剤が通常使用されるが、本発明では、加熱前後のゲル分率の

差を前記範囲内にするために、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、ジクミルパーオキシド等の過酸化物系のものを使用しないものが好ましい。従って、重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物、ジアルキルアゾ化合物、ジアリールアルキルアゾ化合物などのアゾ系開始剤、ジスルフィド系開始剤などを用いるのが好ましい。

また、加熱前後のゲル分率の差を前記範囲内にするためには、過酸化物系の重合開始剤を使用しない他、アクリル系共重合体を架橋させる際に、過酸化物系の架橋剤を使用しないこと、などが有効である。

前記のアクリル酸アルキルエステルとしては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソノニル基の如き直鎖型又は分岐型の炭素数が1~9のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルなどが用いられる。

官能性モノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸の如きC=C結合を有する炭素数が3~10のカルボキシル基含有化合物や、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アリールアルコールの如きC=C結合を有する炭素数が2~10のヒドロキシル基含有化合物などが用いられる。

官能性モノマーは、2個以上のカルボキシル基又はヒドロキシル基を含有していてもよく、カルボキシル基とヒドロキシル基の両方を1個又は2個以上含有していてもよい。また2個以上のカルボキシル基を含有する化合物にあっては、無水物に変性されていてもよい。

本発明において好ましく用いる前記アクリル系共重合体は、その重量平均分子量が30万~240万のものであり、特に好ましいものは、その重量平均分子量が35万~235万、就中40万~230万のものである。

アクリル系粘着剤の調製は、例えば前記アクリル系共重合体の含有液に架橋剤を配合する方式などにより行うことができる。配合する架橋剤としては、例えばポリイソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、金属キレート系架橋剤、アミ

ノ樹脂系架橋剤などの適宜なものを用いる。架橋剤の使用量は、所定の凝集力となるよう、アクリル系共重合体や架橋剤の種類に応じて適宜に決定される。一般には、アクリル系共重合体100重量部あたり、0.1～1.5重量部、就中0.2～1.0重量部、特に0.3～0.5重量部の架橋剤が用いられる。

アクリル系粘着剤の溶媒としては、エステル類、ケトン類、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などが挙げられるが、溶液重合における溶媒をそのまま使用するのが好ましい。

偏光板への粘着剤層の形成は、塗工方式やセパレータ上に設けたものの移着方式などの適宜な方式で行ってよい。表面に露出する粘着剤層には、実用に供するまでの間その表面をセパレータ等で保護しておくことが好ましい。粘着剤層は、微粒子を含有させて光拡散型のものとすることもできる。粘着剤層の厚さは、使用目的に応じて適宜に決定してよく、一般には1～500 μ mとされる。

本発明の光学部材は、以上のような偏光板用粘着剤からなる粘着剤層を、偏光板又は偏光板を含む積層体の少なくとも1層に有するものである。その例を図1と図2に示した。図1に示す光学部材では、偏光板である光学素材2の上面側に保護フィルム1が、下面側に粘着剤層3が設けられ、更にセパレータ4が付着されている。また図2に示す光学部材では、図1に示す光学素材2が、偏光板21と位相差板22とが粘着剤層31を介し積層された楕円偏光板で形成されており、その上面側に保護フィルム1が、下面側に粘着剤層3が設けられ、更にセパレータ4が付着されている。

上記の偏光板又は偏光板を含む積層体としては、偏光板、反射型偏光板、半透過層型偏光板、偏光分離偏光板、又はそれらと位相差板を積層してなる積層体が好ましい。なお積層体の場合、その積層には本発明における粘着剤層やそれ以外の粘着剤層等の適宜な接着手段を用いる。

偏光板の具体例としては、ポリビニルアルコール系フィルムや部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルムの如き親水性高分子フィルムにヨウ素及び／又は二色性染料を吸着させて延伸したもの、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物の如きポリエーテル配向フィルムなどがあげられる。

なお反射型の偏光板は、視認側（表示側）からの入射光を反射させて表示するタイプの液晶表示装置などを形成するためのものであり、バックライト等の光源の内蔵を省略できて液晶表示装置の薄型化をはかりやすいなどの利点を有する。反射型偏光板の形成は、必要に応じ透明樹脂層等を介して偏光板の片面に金属等からなる反射層を付設する方式などの適宜な方式で行うことができる。前記の偏光板、就中、偏光フィルムの片面又は両面に必要に応じて設けられる透明樹脂層は、保護フィルム1に兼ねさせることもできる。

反射型偏光板の具体例としては、必要に応じマット処理した保護フィルム等の透明樹脂層の片面に、アルミニウム等の反射性金属からなる箔や蒸着膜を付設して反射層を形成したものなどがあげられる。また前記の透明樹脂層に微粒子を含有させて表面微細凹凸構造とし、その上に微細凹凸構造の反射層を有するものなどもあげられる。なお反射層は、その反射面が透明樹脂層や偏光板等で被覆された状態の使用形態が、酸化による反射率の低下防止、ひいては初期反射率の長期持続の点や、保護層の別途付設の回避の点などより好ましい。

前記した微細凹凸構造の反射層は、入射光を乱反射により拡散させて指向性やギラギラした見栄えを防止し、明暗のムラを抑制しうる利点などを有する。また微粒子含有の透明樹脂層は、入射光及びその反射光がそれを透過する際に拡散されて明暗ムラをより抑制しうる利点なども有している。透明樹脂層の表面微細凹凸構造を反映させた微細凹凸構造の反射層の形成は、例えば真空蒸着方式、イオンプレーティング方式、スパッタリング方式等の蒸着方式やメッキ方式などの適宜な方式で金属を透明樹脂層の表面に直接付設する方法などにより行うことができる。

なお保護フィルムや透明保護層の形成には、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮蔽性等に優れるポリマーなどが好ましく用いられる。その例としては、ポリエステル系樹脂やアセート系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂やポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂やポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂やアクリル系樹脂、あるいはアクリル系やウレタン系、アクリルウレタン系やエポキシ系やシリコン系等の熱硬化型、ないし紫外線硬化型の樹脂などがあげられる。

透明保護層は、ポリマーの塗布方式やフィルムとしたものの積層方式などの適宜な方式で形成すればよい。厚さは適宜に決定してよい。一般には $500\mu\text{m}$ 以下、就中 $1\sim300\mu\text{m}$ 、特に $5\sim200\mu\text{m}$ の厚さとされる。なお表面微細凹凸構造の透明樹脂層の形成に含有させる微粒子としては、例えば平均粒径が $0.5\sim20\mu\text{m}$ のシリカやアルミナ、チタニアやジルコニア、酸化錫や酸化インジウム、酸化カドミウムや酸化アンチモン等からなる、導電性のこともある無機系微粒子、架橋又は未架橋のポリマー等からなる有機系微粒子などの透明微粒子が用いられる。微粒子の使用量は、透明樹脂 100 重量部あたり $2\sim25$ 重量部、就中 $5\sim20$ 重量部が一般的である。

一方、位相差板の具体例としては、ポリカーボネートやポリビニルアルコール、ポリスチレンやポリメチルメタクリレート、ポリプロピレンやその他のポリオレフィン、ポリアリレートやポリアミドの如き適宜なポリマーからなるフィルムを延伸処理してなる複屈折性フィルムや液晶ポリマーの配向フィルムなどがあげられる。位相差板は、2種以上の位相差層を積層して位相差等の光学特性を制御したものとして形成することもできる。

また偏光板又は反射型偏光板と位相差板を適宜な組合せで積層したものは、楕円偏光板又は反射型楕円偏光板として機能する。かかる楕円偏光板等は、(反射型)偏光板と位相差板の組合せとなるようにそれらを液晶表示装置の製造過程で順次別個に積層することによっても形成しうるが、前記の如く予め楕円偏光板等としたものは、品質の安定性や積層作業性等に優れて液晶表示装置の製造効率を向上させうる利点がある。なお、位相差板の種類によって、円偏光板とすることも可能である。

半透過層型偏光板は、反射型偏光板の反射層を半透過型反射層に変えたものである。この半透過層型偏光板によると、バックライトを有する液晶セルのバックライト側に偏光板を介して半透過型反射層を配置することで、太陽光等の下ではバックライトを消灯した反射モードで、夜間や暗室等ではバックライトを点灯した透過モードで、液晶表示装置が視認できるようになる。

偏光分離板は、例えば誘電体の多層薄膜や屈折率異方性が相違する薄膜フィルムの多層積層体の如き、所定偏光軸の直線偏光を透過して他の光は反射する特性

を示すもの、コレステリック液晶層、就中コレステリック液晶ポリマーの配向フィルムやその配向液晶層をフィルム基材上に支持したものの如き、左回り又は右回りのいずれか一方の円偏光を反射して他の光は透過する特性を示すものなどの適宜なものを用いる。

従って前記した所定偏光軸の直線偏光を透過するタイプの偏光分離板では、その透過光をそのまま偏光板に偏光軸を揃えて入射させることにより偏光板による吸収ロスを抑制しつつ効率よく透過させることができる。一方、コレステリック液晶層の如く円偏光を透過するタイプの偏光分離板では、そのまま偏光子に入射させることもできるが、吸収ロスを抑制する点より、その透過円偏光を位相差板を介し直線偏光化して偏光板に入射させることが好ましい。ちなみにその位相差板として $1/4$ 波長板を用いることにより、円偏光を直線偏光に変換することができる。

可視光域等の広い波長範囲で $1/4$ 波長板として機能する位相差板は、例えば波長 550 nm の光等の単色光に対して $1/4$ 波長板として機能する位相差層と他の位相差特性を示す位相差層、例えば $1/2$ 波長板として機能する位相差層とを重畳する方式などにより得ることができる。従って偏光板と偏光分離板の間に配置する位相差板は、1層又は2層以上の位相差層からなるものであってよい。

なおコレステリック液晶層についても、反射波長が相違するものの組合せにして2層又は3層以上重畳した配置構造とすることにより、可視光域等の広い波長範囲で円偏光を反射するものを得ることができ、それに基づいて広い波長範囲の透過円偏光を得ることができる。

なお上記した偏光板や位相差板、保護フィルムや透明保護層、粘着剤層等の光学部材を形成する各層は、例えばサリチル酸エステル系化合物やベンゾフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物やシアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤で処理する方式などの適宜な方式により紫外線吸収能をもたせることもできる。

本発明の光学部材は、液晶セルなどの適宜な部材に粘着剤層を介して貼着することができるが、上記の光学部材を液晶セルに少なくとも1枚貼着してある液晶

表示装置に使用するのが好ましい。

実施例

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。

実施例 1

ブチルアクリレート 100 g、アクリル酸 5 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.5 g を酢酸エチル 100 g に加え、フラスコで 60℃、8 時間重合しポリマー溶液を得た。得られたアクリルポリマー 100 重量部に対して 0.5 重量部のイソシアネート系架橋剤（商品名：コロネート L、日本ポリウレタン工業株式会社製）を加えて粘着剤シロップとした。

この粘着剤シロップを、厚さ 38 μm のポリエステル製の剥離フィルムに乾燥後厚さが 25 μm となるように塗工して、厚さ 80 μm のポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で 5 倍に延伸したのち乾燥させ、両側に三酢酸セルロースフィルムを接着剤を介して接着することで作成した偏光板に貼り合わせ、光学部材を作製した。

比較例 1

実施例 1 において、アゾビスイソブチロニトリルの代わりに過酸化ベンゾイルを用いた他は実施例 1 と同様にして光学部材を作製した。

評価試験

実施例と比較例の粘着剤を塗工後 1 ヶ月室温で放置した後と、さらに 80℃ の条件下で 500 時間放置した後にゲル分率を測定し、加熱前後の変化量（＝80℃ で 500 時間放置後のゲル分率－塗工後 1 ヶ月後のゲル分率）を求めた。

ゲル分率は、粘着剤のみを取り出して秤量し、これを酢酸エチル中に投入し、室温で一週間以上放置したのち、不溶分のみを取り出し、不溶分に含まれている溶剤を乾燥除去した後、秤量し、 $\text{ゲル分率} = \text{不溶分重量} / \text{初期重量} \times 100 (\%)$ で求めた。

また、実施例と比較例の粘着剤を塗工後、30 日間室温で放置した後の初期の接着力と、塗工後、24 カ月間室温で放置した後の長期保存後の接着力を測定した。なお、接着力の測定は巾 25 mm に切断し、それをガラス板に 2 kg のゴムローラを一往復させる方式で圧着し、50℃、0.49 MPa、15 分のオート

クレープ処理を行なった後、90°ピール（引張り速度300mm/min、23℃）により行った。

表1

	実施例1	比較例1
塗工後1ヶ月のゲル分率	75.1%	81.6%
80℃500時間加熱後の〃	78.1%	93.4%
ゲル分率の変化量	3.0%	11.8%
初期の接着力 (N/25mm)	10.1	9.8
長期保存後の接着力 (〃)	10.6	6.7

実施例と比較例との比較から明らかなように、粘着剤に過氧化物成分を含まないときに80℃で500時間加熱後のゲル分率の変化が5%以内とすることができ、長期保存後の接着力の低下が殆どなく長期保存性に優れた粘着剤となる。